



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Domenico SANFILIPPO, et al.

GAU: 1724

SERIAL NO: 10/624,560

EXAMINER:

FILED: July 23, 2003

FOR: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF SYNTHESIS GAS FROM HEAVY CHARGES SUCH AS
HEAVY CRUDE OILS AND DISTILLATION RESIDUES BY MEANS OF PARTIAL OXIDATION

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

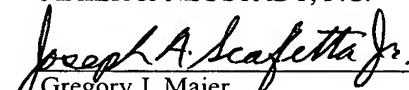
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
ITALY	MI2002A 001663	July 26, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Gregory J. Maier

Registration No. 25,599

Joseph A. Scafetta, Jr.
Registration No. 26, 803

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)



Ministero delle Attività Produttive
Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**

N. **MI2002 A 001663**



*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, li

2 AGO. 2003

IL DIRIGENTE

Elena Marinelli

Sig.ra E. MARINELLI

NUMERO DOMANDA | MI2002A 001663

REG. A

DATA DI DEPOSITO 26/07/2002

NUMERO BREVETTO _____

DATA DI RILASCIO / /

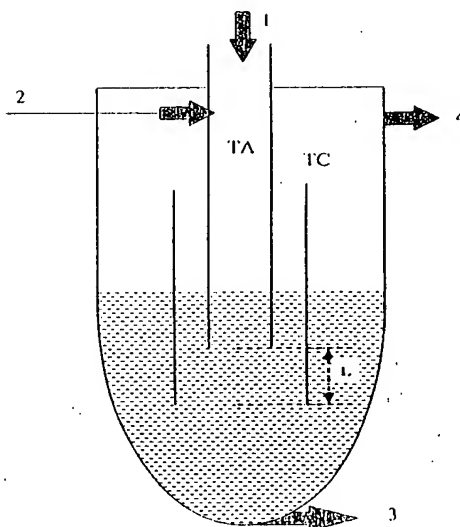
D. TITOLO

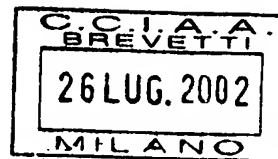
"PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI GAS DI SINTESI DA CARICHE PESANTI QUALI I GREGGI PESANTI E I RESIDUI DI DISTILLAZIONE MEDIANTE OSSIDAZIONE PARZIALE"

L. RIASSUNTO

Procedimento per la produzione di gas di sintesi da cariche pesanti comprendente un'ossidazione parziale di dette cariche pesanti con ossigeno o aria arricchita in ossigeno in presenza di vapore, effettuata a temperature superiori a 1000°C e pressioni uguali o superiori a 20 atm, ed un successivo raffreddamento del gas di sintesi ottenuto, mediante iniezione diretta di acqua nel gas stesso cui segue la separazione dell'acqua effettuata mediante un tubo di adduzione circondato da un tubo concentrico aperto da entrambe le estremità in modo da formare un anello attraverso cui il gas raffreddato e l'acqua possono risalire, caratterizzato dal fatto che la distanza (L) fra l'estremità inferiore del tubo di adduzione e l'estremità inferiore del tubo concentrico aperto deve essere uguale o superiore a x volte il diametro (D) di detta estremità inferiore del tubo di adduzione, dove x varia in funzione della portata specifica di massa di gas (F), espressa in kg/h/cm², secondo l'equazione $x = 0,026 F + 0,15$.

M. DISEGNO





"PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI GAS DI SINTESI DA CARICHE PESANTI QUALI I GREGGI PESANTI E I RESIDUI DI DISTILLAZIONE MEDIANTE OSSIDAZIONE PARZIALE"

SNAMPROGETTI S.p.A.-Via De Gasperi 16-S.Donato Milanese

MI 2002A 001663

Descrizione

La presente invenzione riguarda un procedimento per la produzione di gas di sintesi da cariche pesanti, fra cui i greggi pesanti, bitumi da "oil sands" e i residui di distillazione, mediante ossidazione parziale.

La conversione di greggi pesanti, bitumi da "oil sands" e residui petroliferi in prodotti di maggior valore può essere effettuata sostanzialmente attraverso due vie: una esclusivamente termica con formazione intermedia di gas di sintesi, l'altra mediante un trattamento idrogenante.

Per quanto riguarda la via esclusivamente termica, è già nota la produzione di gas di sintesi portando le cariche pesanti ad alta temperatura (sopra i 1000°C) insieme ad ossigeno e ad un moderatore della combustione quale il vapore.

Ad alta temperatura, dove equilibrano tutte le reazioni, tipicamente i rapporti molari H_2/CO che si ottengono mantengono un'elevata concentrazione di CO con ridotta formazione di CO_2 , che è il prodotto di combustione totale del carbonio per qualunque uso si voglia fare di questo gas, sia se si debba andare verso usi chimici, sia se debba essere bruciato per produrre energia elettrica in appositi sistemi di cicli combinati.

E' necessario raffreddare i gas che si formano ad altissima temperatura per recuperare il calore che contengono e per poterli trattare per rimuovere, ad

13

esempio, il particolato dei metalli, l'idrogeno solforato ed altri composti contenuti nella carica pesante.

Il raffreddamento può essere effettuato mediante scambio termico con idonee superfici oppure per iniezione diretta di acqua favorendo in questo modo la separazione di particolato o "soot" (particelle carboniose ottenute da incompleta combustione della carica pesante alimentata).

Nel campo sono stati depositati numerosi brevetti fra i quali citiamo in particolare l'US-2828326, l'US-3980950, l'US-4605423, l'US-4705542, l'US-4704137.

Si rileva da questi brevetti quanto sia importante conoscere e mantenere il rapporto molare H_2/CO il più possibile costante: tuttavia quanto affermato rappresenta un serio problema in quanto tale rapporto, che si aggira intorno ad un valore minore di 1, tende a salire a valori superiori ad 1 con evidente influenza sugli usi successivi del gas.

L'US-2818326 descrive un processo per la produzione di gas di sintesi mediante ossidazione parziale di combustibili carboniosi con un gas contenente ossigeno ed un successivo raffreddamento dei gas di sintesi ottenuti mediante iniezione diretta di acqua nel gas stesso cui segue la separazione dell'acqua effettuata mediante un tubo di adduzione circondato da un tubo concentrico aperto da entrambe le estremità in modo da formare un anello attraverso cui il gas raffreddato e l'acqua possono risalire. In particolare in detto brevetto si consiglia di raffreddare il gas caldo uscente ad oltre da sopra $2000^{\circ}F$ a $600^{\circ}F$ in un periodo di tempo veramente breve, non specificato, in modo da prevenire reazioni di degradazione che generalmente portano alla formazione di carbonio libero

113
e idrocarburi.

L'US-4705542 riprende gli insegnamenti del brevetto precedente consigliando di operare con una velocità da 2 a 9 m/sec e di condurre il raffreddamento con un tempo di contatto fra 0,1 e 1 secondi, preferibilmente fra 0,1 e 0,5 secondi.

Nonostante quanto affermato in detti due brevetti, pur conducendo il raffreddamento mediante aggiunta di acqua liquida e con i brevi tempi di raffreddamento consigliati, si è riscontrato che ciò non è sufficiente a garantire un corretto funzionamento del procedimento stesso.

Difatti si è visto che, oltre alle reazioni di degradazione sopra citate fra cui la reazione di Boudouart



che presenta anche l'inconveniente della formazione di particelle solide carboniose,

l'aggiunta di acqua favorisce la reazione di water gas shift (WGS)



Particolarmente critico è il tempo necessario a raggiungere la temperatura di circa 900°C in cui la reazione di WGS è sufficientemente lenta da consentire la scelta fra numerose opzioni realizzative.

La termodinamica impone che tale reazione tende a procedere verso destra a causa delle temperature via via più basse.

Il gas che si ottiene in questo modo ha un potere calorifico più basso, un contenuto in idrogeno superiore, un tenore inferiore di CO e un'aumentata concentrazione di CO₂.

In assenza di un efficace raffreddamento per controllare la composizione

del gas è necessario condurre la gassificazione con una quantità di vapore più bassa.

Tutto ciò porta a diversi inconvenienti dei quali i più importanti sono:

- la formazione di soot
- la perdita di capacità termica dovuta sia alla reazione esotermica di WGS sia alle soot formatesi eliminate (che sono anche "dangerous waste")
- l'erosione e/o la corrosione che porta ad utilizzare materiali più costosi.

Tutti detti inconvenienti portano ad una discontinuità di funzionamento del procedimento.

Sempre nel caso in cui il raffreddamento venga effettuato mediante iniezione diretta di acqua la cui aggiunta aiuta a rimuovere la "soot", si nota tuttavia che nell'apparecchiatura dove il getto di gas discendente penetra nel liquido sottostante si formano bolle ad alta temperatura mal distribuite nel liquido cosa che comporta il malfunzionamento dell'apparecchiatura (schiumeggiamenti, non regolazione del livello, trascinamento di acqua liquida insieme al gas, trascinamento del gas in fase acquosa).

Per evitare gli inconvenienti sopra citati e nel contempo ridurre la formazione di bolle in condizioni di alta turbolenza su tutta la massa dell'acqua separata, abbiamo trovato che la distanza fra l'estremità inferiore del tubo di adduzione e l'estremità inferiore del tubo concentrico aperto debba essere uguale o superiore a determinati valori dipendenti sia dal diametro dell'estremità inferiore del tubo di adduzione sia dalla portata specifica di massa di gas ottenendo in tal modo che il getto del gas non penetri oltre l'estremità inferiore di detto tubo concentrico aperto.

11

Il procedimento, oggetto della presente invenzione, per la produzione di gas di sintesi da cariche pesanti comprende un'ossidazione parziale di dette cariche pesanti con ossigeno o aria arricchita in ossigeno in presenza di vapore, effettuata a temperature superiori a 1000°C e pressioni preferibilmente uguali o superiori a 20 atm, ed un successivo raffreddamento del gas di sintesi ottenuto mediante iniezione diretta di acqua nel gas stesso cui segue la separazione dell'acqua effettuata mediante un tubo di adduzione circondato da un tubo concentrico aperto da entrambe le estremità in modo da formare un anello attraverso cui il gas raffreddato e l'acqua possono risalire è caratterizzato dal fatto che la distanza (L) fra l'estremità inferiore del tubo di adduzione e l'estremità inferiore del tubo concentrico aperto deve essere uguale o superiore a x volte il diametro (D) di detta estremità inferiore del tubo di adduzione, dove x varia in funzione della portata specifica di massa di gas (F), espressa in kg/h/cm², secondo l'equazione $x = 0,026 F + 0,15$.

Le cariche pesanti trattate possono essere di diversa natura: possono essere scelte tra greggi pesanti, residui di distillazione, "heavy oils" provenienti da trattamenti catalitici, ad esempio "heavy cycle oils" da trattamenti di cracking catalitico, "thermal tars" (provenienti per esempio dal visbreaking o simili processi termici), bitumi da "oil sands", carboni ("coals") di diversa natura e qualunque altra carica altobollente di origine idrocarburica generalmente nota nell'arte con il nome di "black oils".

Viene ora fornita una realizzazione preferita della presente invenzione con l'ausilio delle figura allegata che tuttavia non deve essere considerata una limitazione della portata della invenzione stessa.

La figura schematizza il caso in cui il raffreddamento del gas di sintesi con particelle carboniose (1), ottenuto dall'ossidazione parziale di una carica pesante, viene effettuato mediante iniezione diretta di acqua (2) nel gas stesso cui segue la separazione dell'acqua in apposito recipiente (R) per mezzo di un tubo di adduzione (TA) circondato da un tubo concentrico (TC) aperto da entrambe le estremità in modo da formare un anello attraverso cui il gas raffreddato e l'acqua possono risalire.

La distanza (L) fra l'estremità inferiore del tubo di adduzione e l'estremità inferiore del tubo concentrico aperto deve essere uguale o superiore a x volte il diametro (D) dell'estremità inferiore del tubo di adduzione stesso, dove x varia in funzione della portata specifica di massa di gas (F), espressa in kg/h/cm^2 , secondo l'equazione $x = 0,026 F + 0,15$.

Dal recipiente l'acqua viene prelevata con le particelle carboniose dal fondo (3) mentre il gas di sintesi raffreddato esce da un punto laterale (4). Vengono ora forniti alcuni esempi che non devono essere considerati una limitazione alla presente invenzione.

Esempio 1

Su una alimentazione di 60 t/h di cariche pesanti, costituita da residui asfaltenici, viene effettuata un'ossidazione parziale con 62 t/h di ossigeno in presenza di 38 t/h di vapore, alla temperatura di 1350°C ed alla pressione di 72 atm, ottenendo $192400 \text{ Nm}^3/\text{h}$ di gas di sintesi che viene raffreddato mediante iniezione diretta di acqua nel gas stesso, con parziale evaporazione dell'acqua, che aumenta la portata della fase gassosa a $235000 \text{ Nm}^3/\text{h}$, cui segue la separazione dell'acqua liquida effettuata in accordo allo schema della figura allegata dove il diametro dell'estremità

inferiore del tubo di adduzione D è uguale a 1.1 m.

Essendo la portata $F = 19.87 \text{ kg/h/cm}^2$, x assume il valore di 0.66 e la distanza L dovrà essere uguale o superiore a 0.73 m.

Scelta la distanza $L = 0.75 \text{ m}$ si può vedere come il funzionamento del sistema sia regolare, senza problemi di schiumeggiamento, senza formazione di bolle gassose nella massa liquida al di fuori del tubo concentrico nè difficoltà nella regolazione di livello, a conferma del fatto che la fase gassosa risale pressoché totalmente nell'anello tra il tubo di adduzione ed il tubo concentrico, senza interessare il recipiente contenente la fase liquida.

Esempio 2

Su una alimentazione di 60 t/h di cariche pesanti, costituita da residui asfaltenici, viene effettuata un'ossidazione parziale con 62 t/h di ossigeno in presenza di 38 t/h di vapore, alla temperatura di 1350°C ed alla pressione di 72 atm, ottenendo $192400 \text{ Nm}^3/\text{h}$ di gas di sintesi che viene raffreddato mediante iniezione diretta di acqua nel gas stesso, con parziale evaporazione dell'acqua, che aumenta la portata della fase gassosa a $235000 \text{ Nm}^3/\text{h}$, cui segue la separazione dell'acqua liquida effettuata in accordo allo schema della figura allegata dove il diametro dell'estremità inferiore del tubo di adduzione D è uguale a 0.85 m. /

Essendo la portata $F = 33.27 \text{ kg/h/cm}^2$, x assume il valore di 1.01 e la distanza L dovrà essere uguale o superiore a 0.86 m.

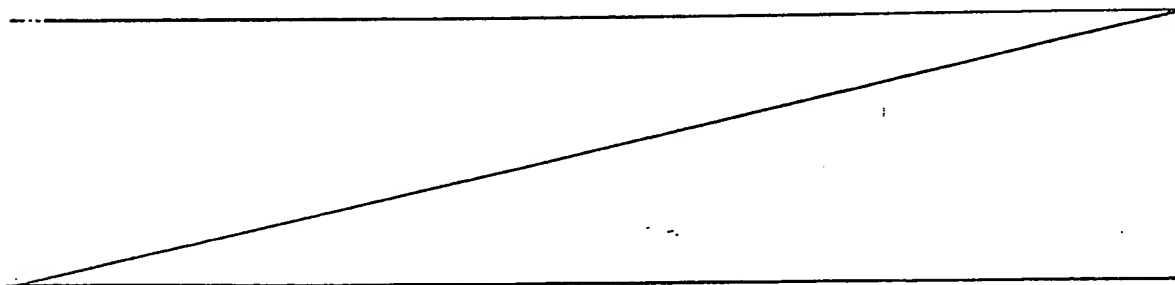
Scelta la distanza $L = 0.9 \text{ m}$ si può vedere come il funzionamento del sistema sia regolare, senza problemi di schiumeggiamento, senza formazione di bolle gassose nella massa liquida al di fuori del tubo

concentrico ne difficoltà nella regolazione di livello, a conferma del fatto che la fase gassosa risale pressoché totalmente nell'anello tra il tubo di adduzione ed il tubo concentrico, senza interessare il recipiente contenente la fase liquida.

Esempio 3-Comparativo

Su una alimentazione di 60 t/h di cariche pesanti, costituita da residui asfaltenici, viene effettuata un'ossidazione parziale con 62 t/h di ossigeno in presenza di 38 t/h di vapore, alla temperatura di 1350°C ed alla pressione di 72 atm, ottenendo 192400 Nm³/h di gas di sintesi che viene raffreddato mediante iniezione diretta di acqua nel gas stesso, con parziale evaporazione dell'acqua, che aumenta la portata della fase gassosa a 235000 Nm³/h, cui segue la separazione dell'acqua liquida effettuata in accordo allo schema della figura allegata dove il diametro dell'estremità inferiore del tubo di adduzione D è uguale a 1.1 m.

Con una distanza $L = 0.6$ m si può vedere come il funzionamento del sistema diventi irregolare e la regolazione di livello nel recipiente problematica, a causa della presenza di fase gassosa, sotto forma di grosse bolle, che risale gorgogliando nella fase liquida esterna al tubo concentrico, invece che nell'anello tra il tubo di adduzione ed il tubo concentrico.



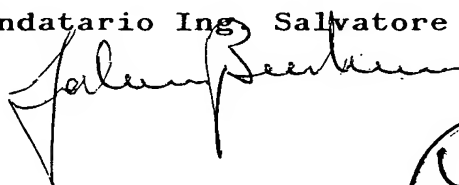
RIVENDICAZIONI

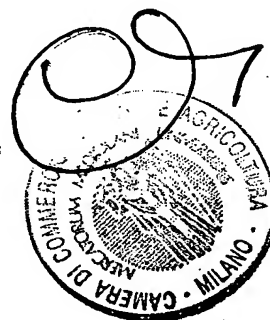
1. Procedimento per la produzione di gas di sintesi da cariche pesanti comprende un'ossidazione parziale di dette cariche pesanti con ossigeno o aria arricchita in ossigeno in presenza di vapore, effettuata a temperature superiori a 1000°C e pressioni uguali o superiori a 20 atm, ed un successivo raffreddamento del gas di sintesi ottenuto, mediante iniezione diretta di acqua nel gas stesso cui segue la separazione dell'acqua effettuata mediante un tubo di adduzione circondato da un tubo concentrico aperto da entrambe le estremità in modo da formare un anello attraverso cui il gas raffreddato e l'acqua possono risalire, caratterizzato dal fatto che la distanza (L) fra l'estremità inferiore del tubo di adduzione e l'estremità inferiore del tubo concentrico aperto deve essere uguale o superiore a x volte il diametro (D) di detto tubo di adduzione,

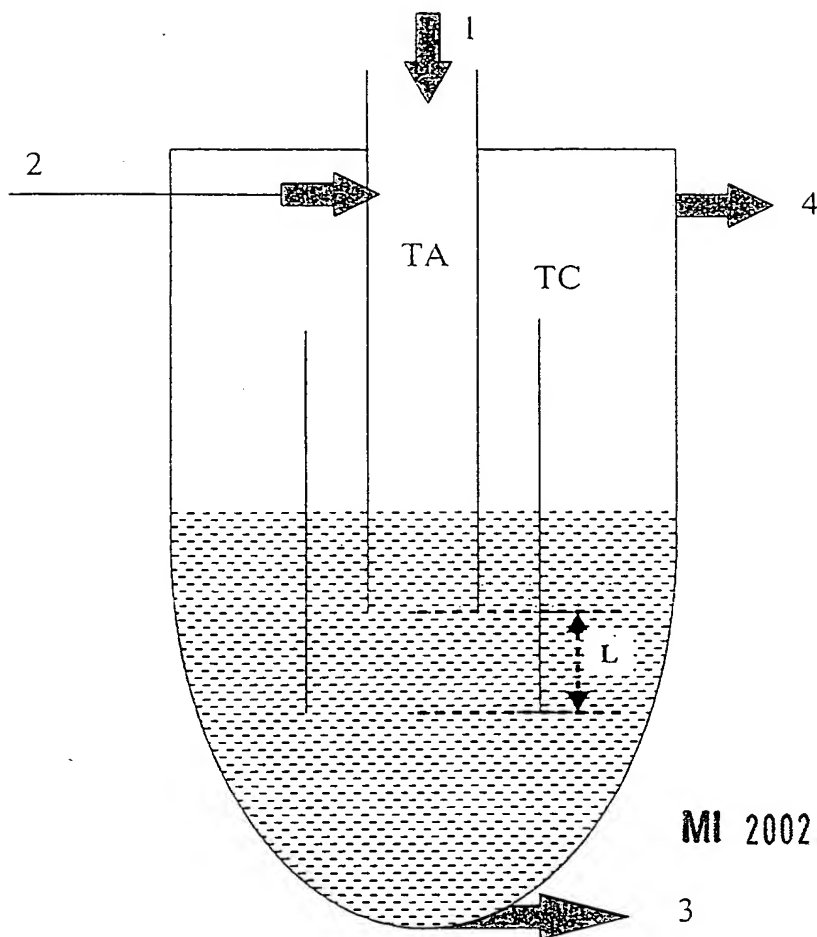
dove x varia in funzione della portata specifica di massa di gas (F), espressa in kg/h/cm^2 , secondo l'equazione $x = 0,026 F + 0,15$.

SB/p


Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO







MI 2002A 001663



Fulvio Becken